

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-254582

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl. B32B 27/36  
C08J 5/12  
// C08L 67:02

(21)Application number : 2001-057170

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 01.03.2001

(72)Inventor : IIO SHINJI  
KATAYAMA KAZUTAKA  
ITO HIROAKI

(54) ADHESIVE LAMINATE, HOSE AND METHOD FOR MANUFACTURING THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive laminate capable of bonding a PBN layer (or a PBT layer) and a thermoplastic resin layer without using an adhesive material.

SOLUTION: The adhesive laminate is constituted by bonding a layer (I) containing (A) at least one of polybutylene naphthalate and polybutylene terephthalate as an essential component, and a layer (II) containing an amine enriched resin as an essential component. The adhesive surface of the layer (I) containing (A) as an essential component is subjected to discharge treatment such as plasma treatment or the like.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

10

11

12

13

14

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-254582  
(P2002-254582A)

(43) 公開日 平成14年 9 月11日 (2002.9.11)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード (参考)     |
|---------------------------|-------|---------------|-----------------|
| B 3 2 B 27/36             |       | B 3 2 B 27/36 | 4 F 0 7 1       |
| C 0 8 J 5/12              | C F D | C 0 8 J 5/12  | C F D 4 F 1 0 0 |
| // C 0 8 L 67:02          |       | C 0 8 L 67:02 |                 |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-57170(P2001-57170)

(22) 出願日 平成13年 3 月 1 日 (2001.3.1)

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市東三丁目 1 番地

(72) 発明者 飯尾 真治

愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 片山 和孝

愛知県小牧市東三丁目 1 番地 東海ゴム工業株式会社内

(74) 代理人 100079382

弁理士 西藤 征彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着積層体およびホースならびにそれらの製法

(57) 【要約】

【課題】 接着材料を使用することなく、P B N 層（もしくは P B T 層）と熱可塑性樹脂層とを接着することができる接着積層体を提供する。

【解決手段】 下記の（A）を必須成分とする層（I）と、アミン富化樹脂を必須成分とする層（II）とを接着してなる接着積層体であって、上記（A）を必須成分とする層（I）の接着側表面がプラズマ等の放電処理されている接着積層体である。

（A）ポリブチレンナフタレートおよびポリブチレンテレフタレートの少なくとも一方。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の (A) を必須成分とする層 (I) と、アミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着してなる接着積層体であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の接着側表面がプラズマ等の放電処理されていることを特徴とする接着積層体。

(A) ポリブチレンナフタレートおよびポリブチレンテレフタレートの少なくとも一方。

【請求項 2】 上記アミン富化樹脂が、熱可塑性樹脂に対してアミノ基をもつ化合物を混合するか、もしくは上記アミノ基をもつ化合物を熱可塑性樹脂と反応させることにより得られるものである請求項 1 記載の接着積層体。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の接着積層体構造を有し、かつ、上記 (I) の層が内側になるように形成されていることを特徴とするホース。

【請求項 4】 請求項 1 または 2 記載の接着積層体の製法であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の表面にプラズマ等の放電処理をし酸素原子数 (O) と炭素原子数 (C) との比 (O/C) を 0.35 以上にした後、この放電処理面とアミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着することを特徴とする接着積層体の製法。

【請求項 5】 請求項 3 記載のホースの製法であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の表面にプラズマ等の放電処理をし酸素原子数 (O) と炭素原子数 (C) との比 (O/C) を 0.35 以上にした後、この放電処理面とアミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着してホース形状の接着積層体を作製する際に、上記 (I) の層が内側になるように製造したことを特徴とするホースの製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、接着積層体およびホースならびにそれらの製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、自動車を取り巻く蒸散規制は厳しくなっており、これに対応する低透過な燃料系ホースが各種検討されており、ポリブチレンナフタレート (PBN) やポリブチレンテレフタレート (PBT) のような低透過樹脂が使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、PBN や PBT を用いて低透過樹脂層を形成する場合、それ単体では非常に剛性があるためホースとしては成立しがたい。したがって、低透過樹脂層を薄くし、ポリアミド等の熱可塑性樹脂層との積層構造にするのが一般的であるが、PBN や PBT はポリアミド等の熱可塑性樹脂と接着しにくいという問題がある。そのため、低透過樹脂層である PBN 層 (もしくは PBT 層) と、熱可塑性樹脂

層との間に接着剤層を形成する必要があり、ホースの構造が複雑化するとともに、高価な接着材料を使用するためコストが高くなるという問題がある。また、接着材料を用いた押出加工では接着力をあげるため高めの温度設定になるが、PBN や PBT は熔融時の高温によって、分子劣化を起こしやすい傾向にあるため、ホース性能が安定しないという問題もある。

【0004】 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、接着材料を使用することなく、PBN 層 (もしくは PBT 層) と熱可塑性樹脂層とを接着することができ、接着積層体およびそれを用いたホースならびにそれらの製法の提供をその目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、本発明は、下記の (A) を必須成分とする層 (I) と、アミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着してなる接着積層体であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の接着側表面がプラズマ等の放電処理されている接着積層体を第 1 の要旨とする。(A) ポリブチレンナフタレートおよびポリブチレンテレフタレートの少なくとも一方。

【0006】 また、本発明は、上記の接着積層体構造を有し、かつ、上記 (I) の層が内側になるように形成されているホースを第 2 の要旨とする。

【0007】 さらに、本発明は、上記接着積層体の製法であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の表面にプラズマ等の放電処理をし酸素原子数 (O) と炭素原子数 (C) との比 (O/C) を 0.35 以上にした後、この放電処理面とアミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着する接着積層体の製法を第 3 の要旨とする。

【0008】 また、本発明は、上記ホースの製法であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の表面にプラズマ等の放電処理をし酸素原子数 (O) と炭素原子数 (C) との比 (O/C) を 0.35 以上にした後、この放電処理面とアミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着してホース形状の接着積層体を作製する際に、上記 (I) の層が内側になるように製造したホースの製法を第 4 の要旨とする。

【0009】 本発明者らは、接着材料を使用することなく、PBN 層 (もしくは PBT 層) と熱可塑性樹脂とを接着することができる接着積層体を得るべく鋭意研究を重ねた。その結果、上記特定の (A) を必須成分とする層 (I) と、アミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) とを接着してなる接着積層体であって、上記 (A) を必須成分とする層 (I) の接着側表面をプラズマ等の放電処理すると、所期の目的が達成できることを見だし、本発明に到達した。すなわち、上記特定の (A) を必須成分とする層 (I) の接着側表面をプラズマ等の放電処理により活性化すると、PBN もしくは PBT の分子骨

格から水素原子が離脱して炭素ラジカルが生成するようになる。そして、上記(A)を必須成分とする層(I)の接着側表面の少なくとも一部において、炭素ラジカル間の架橋反応により、強固な表面層が形成されるようになる。また、上記(A)を必須成分とする層(I)の接着側表面のその他の部分においては、炭素ラジカルが空気中の酸素と結合し、水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、ケトン基等の官能基が形成される。一方、上記アミン富化樹脂は、ポリアミド等の熱可塑性樹脂に対してアミノ基をもつ化合物を混合するか、もしくは上記アミノ基をもつ化合物を熱可塑性樹脂と反応させることにより得られるものであるため、このアミン富化樹脂を必須成分とする層(II)中のアミノ基含有量は通常よりも高めである。そのため、上記(A)を必須成分とする層(I)の接着側表面に形成された官能基と、アミン富化樹脂を必須成分とする層(II)中のアミノ基との親和性が著しく向上するようになり、上記特定の(A)を必須成分とする層(I)と、アミン富化樹脂を必須成分とする層(II)との接着性が発現するものと考えられる。

【0010】なお、本発明において「アミン富化樹脂」とは、アミノ基含有量がおおむね $4 \times 10^{-5}$  g当量/g以上である樹脂をいう。

【0011】

【発明の実施の形態】つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0012】本発明の接着積層体の一例として、ホースについて具体的に説明する。本発明のホースは、例えば、図1に示すように、上記特定の(A)を必須成分とする内層1の外周面に、アミン富化樹脂を必須成分とする外層2が形成されて構成されている。そして、本発明は、上記内層1の外周表層部1aがプラズマ等の放電処理されており、これにより上記内層1と外層2が強固に接着していることが最大の特徴である。

【0013】上記内層1の必須成分としては、ポリブチレンナフタレート(PBN)およびポリブチレンテレフタレート(PBT)の少なくとも一方が用いられる。

【0014】上記内層1用材料としては、上記PBN、PBTとともに、PBNやPBTをハードセグメントとしたポリエステル系熱可塑性エラストマー(TPEE)を共押出あるいはブレンド物として併用してもよい。また、上記PBN、PBT、これらとTPEEのブレンド物およびTPEEは、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、金属粉等により導電化してもよい。

【0015】上記内層1の外周表層部1aへの放電処理としては、特に限定はなく、プラズマ処理、コロナ処理等があげられる。

【0016】上記内層1の外周面に形成される外層2は、アミン富化樹脂を必須成分とするものである。本発明において、「アミン富化樹脂」とは、前述のように、アミノ基含有量がおおむね $4 \times 10^{-5}$  g当量/g以上で

ある樹脂をいう。アミン富化樹脂でない通常のポリアミドは、アミノ基含有量が $3 \times 10^{-5}$  g当量/g程度であり、本発明に用いるアミン富化樹脂に比べて、アミノ基含有量が低めである。なお、上記アミノ基含有量の測定は、例えば、中和-電位差滴定法により測定することができる。

【0017】上記アミン富化樹脂は、例えば、熱可塑性樹脂に対してアミノ基をもつ化合物を混合するか、もしくは上記アミノ基をもつ化合物を熱可塑性樹脂と反応させることにより得ることができる。上記熱可塑性樹脂としては、ポリアミドやポリオレフィンがあげられ、耐熱性、耐燃料油性、機械的強度の点で、ポリアミドが好ましい。上記ポリアミドとしては、具体的には、ナイロン6、ナイロン6とナイロン66との共重合体(ナイロン6/66)、ナイロン6とナイロン12との共重合体(ナイロン6/12)、ナイロン11、ナイロン12等があげられ、これらのなかでもナイロン11、ナイロン12が好ましい。上記ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合、オレフィン系熱可塑性エラストマー等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。また、これらの熱可塑性樹脂に対して混合させる、もしくは反応させる上記アミノ基をもつ化合物としては、特に限定はなく、例えば、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、脂肪族ジアミン、脂肪族ポリアミン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノ変性樹脂等があげられる。

【0018】そして、上記熱可塑性樹脂としてポリアミドを用いる場合は、ポリアミドにアミノ基をもつ化合物を熔融混合させる方法、ポリアミドの重合後においてカルボキシル基をアミノ基により修飾(例えば、末端のカルボキシル基にジアミン化合物を結合させる)する等の方法により、アミン富化樹脂を得ることができる。また、上記熱可塑性樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィンをを用いる場合も、上記と同様に、アミノ基等を付加することにより、アミン富化樹脂を得ることができる。

【0019】上記外層2用材料には、上記アミン富化樹脂以外に、耐衝撃ポリマー、可塑剤、老化防止剤、加工助剤、着色剤等を適宜配合しても差し支えない。

【0020】そして、本発明のホースは、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、まず、図2に示すように、マンドレル供給装置10から速さ3~20m/分で押出成形機20に対しマンドレル11を供給する。そして、上記押出成形機20により、マンドレル11の外周面上に内層用材料を押し出して内層1を形成する。ついで、この内層1をシール部13を通過し

て減圧プラズマ処理装置 30 内の放電室 32 まで導入する。この放電室 32 は、真空ポンプ 34 により  $10^{-3}$  Torr に減圧された後、ガス供給装置 35 から放電用ガス (Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 等) が供給されて所定の減圧状態 (0.005~8 Torr) に維持される。そして、上記放電室 32 の電極 32a 間に内層 1 を導入し、高周波電源 40 およびマッチングボックス 41 を用いて、マッチングのとれた高周波高出力電流を電極 32a に所定時間加えることにより上記電極 32a 間で放電を行い、上記放電用ガスを電離させてプラズマ状態を生成することにより、内層 1 の外周表層部 1a に対してプラズマ処理を行う。このプラズマ処理の後、内層 1 をシール部 13 を通過して減圧プラズマ処理装置 30 外へ導出し、層押出成形機 50 へ供給する。そして、所定温度に設定した層押出成形機 50 により、内層 1 の表面に外層用材料を直接押出して外層 2 を形成し、これをマンドレル巻き取り機 60 に巻き取ることにより、ホースを製造することができる。

【0021】なお、上記プラズマ処理の条件は、特に限定はないが、周波数は、通常、0.1~1000 MHz の範囲であり、好ましくは 1~100 MHz である。また、高周波電源の出力は、通常、2~300 W の範囲であり、好ましくは 5~200 W である。処理時間は、通常、2~180 秒の範囲であり、好ましくは 5~60 秒である。

【0022】上記ホースの製法においては、マンドレルを使用する製法をあげて説明したが、マンドレルを使用することなくホースを製造しても差し支えない。また、プラズマ処理後に内層 1 の外周表層部 1a にカップリング剤を塗布し接着力の向上を図ることも可能である。

【0023】このようにして得られる本発明のホースは、内層 1 の外周表層部 1a において、酸素原子数 (O) と炭素原子数 (C) との比 (O/C) が 0.35 以上であることが好ましく、特に好ましくは O/C 比 = 0.36~0.5 である。すなわち、O/C 比が 0.35 未満であると、接着性の発現が不十分となるからである。なお、上記酸素原子数 (O) と炭素原子数 (C) は、光電子分光法 (ESCA) で測定した値をいう。

【0024】本発明のホース各層の厚みは、ホースの用途により異なるが、燃料ホースとして使用する場合、内層 1 の厚みは、通常、0.05~1.0 mm であり、好ましくは 0.05~0.8 mm である。また、外層 2 の厚みは、通常、0.1~1.5 mm、好ましくは 0.3~1.0 mm である。ホースの内径は、通常、3~60 mm、好ましくは 4~50 mm である。

【0025】なお、本発明のホースは、前記図 1 に示した 2 層構造に限定されるものではなく、前記特定の (A) を必須成分とする層 (I) と、アミン富化樹脂を必須成分とする層 (II) との接着積層体構造を有するものであれば、3 層以上の多層構造であっても差し支えない

い。例えば、上記層 (I) を 2 層構造とし、最内層を導電性 PBN 層 (もしくは PBT 層) とし、その外側層を通常の PBN 層 (もしくは PBT 層) とすることも可能である。また、最内層を非導電 TPEE 層 (もしくは導電性 TPEE 層)、または PBN (もしくは PBT) と TPEE とのブレンド層とし、その外側層を PBN 層 (もしくは PBT 層) とすることも可能である。このように上記層 (I) を 2 層構造とする場合、最内層用材料と、その外側層用材料との組み合わせとしては、例えば、ナフタレン系/ナフタレン系、ブチレン系/ブチレン系、ブチレン系/ナフタレン系、ナフタレン系/ブチレン系があげられる。

【0026】また、本発明のホースには、ソリッドあるいはスポンジ状のプロテクタを必要に応じて装着することも可能である。

【0027】本発明の接着積層体は、フィードホース、リターンホース、ブリザーホース、エバポホース、フィルターホース等の自動車用ホースとして好適に用いられるが、これらのホース以外にもダイヤフラム、ボトル、タンク、電気・電子部品、薬品用途等に用いることも可能である。

【0028】つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0029】まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

【0030】〔PBN〕帝人社製、TQB-OT

【0031】〔PBT〕ポリプラスチック社製、セラネックス 2001

【0032】〔導電 PBN〕PBN (帝人社製、TQB-OT) 100 部にカーボンブラック (アグゾ社製、ケッチェンブラック EC) 10 部を配合し、KCK 押出機にて 260℃ で混合した。

【0033】〔導電 PBT〕PBT (ポリプラスチック社製、セラネックス 20001) 100 部にカーボンブラック (アグゾ社製、ケッチェンブラック EC) 10 部を配合し、KCK 押出機にて 260℃ で混合した。

【0034】〔TPEE①〕ハードセグメントに PBN、ソフトセグメントに脂肪族ポリエーテルを使用した TPEE (東洋紡社製、ペルブレン EN5000)

【0035】〔TPEE②〕ハードセグメントに PBT、ソフトセグメントに脂肪族ポリエーテルを使用した TPEE (東洋紡社製、ペルブレン P-150B)

【0036】〔TPEE③〕ハードセグメントに PBT、ソフトセグメントに脂肪族ポリエステルを使用した TPEE (DSM 社製、アーニテル UM622)

【0037】〔導電 TPEE①〕TPEE (東洋紡社製、ペルブレン EN5000) 100 部にカーボンブラック (アグゾ社製、ケッチェンブラック EC) 10 部を配合し、KCK 押出機にて 260℃ で混合した。

【0038】〔導電 TPEE②〕TPEE (東洋紡社

製、ペルブレンP-150B) 100部にカーボンブラック(アグゾ社製、ケッチェンブラックEC) 10部を配合し、KCK押出機にて260℃で混合した。

【0039】〔アミン富化樹脂①〕ナイロン12(可塑剤5重量%含有)のカルボキシル基をドデカメチレンジアミンにて修飾したもの(アミノ基含有量： $4 \times 10^{-5}$  g当量/g)

【0040】〔アミン富化樹脂②〕ナイロン12(可塑剤5重量%含有)のカルボキシル基をドデカメチレンジアミンにて修飾したもの(アミノ基含有量： $5 \times 10^{-5}$  g当量/g)

【0041】〔アミン富化樹脂③〕ポリオレフィン(HDPE)にドデカメチレンジアミンを配合し、二軸混練機にて混合したもの(アミノ基含有量： $5 \times 10^{-5}$  g当量/g)

【0042】〔アミン富化樹脂でない通常のポリアミド〕ナイロン12(可塑剤5重量%含有)(アミノ基含有量： $3 \times 10^{-5}$  g当量/g)

【0043】

【実施例1】内層用材料としてPBN(帝人社製、TQB-OT)、および外層用材料としてアミン富化樹脂①〔ナイロン12(可塑剤5重量%含有)のカルボキシル基をドデカメチレンジアミンにて修飾したもの(アミノ基含有量： $4 \times 10^{-5}$  g当量/g)]を用いて、前述の減圧プラズマ処理装置により燃料ホースを製造した。すなわち、まず、速さ10m/分で内層押出成形機により、PBNを押し出して内層(内径6.0mm、厚み0.2mm)を形成した。ついで、この内層を減圧プラズマ処理装置内の放電室まで導入した。この放電室は、真空ポンプにより $10^{-3}$ Torrに減圧された後、ガス供給装置から放電用ガスが供給されて所定の減圧状態(放電用ガス：Ar、減圧状態：0.1Torr)とした。そして、上記放電室の電極間に内層を導入し、高周波電源およびマッチングボックスによりインピーダンス整合させた周波数13.56MHz、出力10Wの高周波電力を電極に印加してグロー放電を発生させてプラズマを生成し、上記内層の外周表層部に対してプラズマ処理を行った。このプラズマ処理の後、内層を減圧プラズマ処理装置外へ導出し、層押出成形機へ供給した。そして、240℃に設定した層押出成形機により、内層の表面にアミン富化樹脂①を直接押出して外層(厚み0.8mm)を形成し、これを巻き取って燃料ホースを得た。

【0044】

【実施例2～17、比較例1、2】各層の形成材料および減圧プラズマ処理時の放電用ガスの種類を、後記の表1～表4に示すものに変更した。それ以外は、実施例1に準じて燃料ホースを製造した。

【0045】このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料ホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表1～表4に併せて示した。

【0046】〔O/C比〕PBN層(もしくはPBT層)の外周表層部におけるO/C比を、光電子分光法(ESCA)により調べた。すなわち、光電子分光装置(ULVACPHI社製、PHI-5600ci)を用い、下記に示す条件で測定を行った。

励起X線：Al,  $K\alpha_{1,2}$  線(1486.6eV)

X線出力：14kV, 10.7mA

温度：20℃

真空度： $3 \times 10^{-8}$ Torr

【0047】〔初期接着力〕各燃料ホースを半割し、長さ100mmに切り出し、これを引張試験機(JIS B 7721)に取り付けて、PBN層(もしくはPBT層)側を固定してアミン富化樹脂層(もしくはアミン富化樹脂でない通常のポリアミド層)側を毎分50mmの速度で引っ張り、初期接着力を測定した。

【0048】〔熱老化後の接着力〕各燃料ホースについて、100℃×72時間の条件で熱老化試験を行った後、上記初期接着力と同様にして、熱老化後の接着力を測定した。

【0049】〔燃料浸漬後の接着力〕各燃料ホースについて、Fuel C(トルエン：イソオクタン=50容量%：50容量%) / M15(Fuel C / メタノール=85容量%：15容量%)を封入し、60℃で48時間放置した後、上記初期接着力と同様にして、燃料浸漬後の接着力を測定した。

【0050】〔燃料透過量〕各燃料ホースにFuel C/E10を封入して40℃で168時間放置後、これを排出して新規なFuel C/E10(Fuel C / エタノール=90容量%：10容量%)を再度封入した後、40℃で72時間放置した。そして、この更新燃料封入体の72時間放置の前後における重量変化から、ホース1m、1日当たりの燃料透過量(mg)を算出した。

【0051】

【表1】

|                    |      | 実 施 例              |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                    |      | 1                  | 2                  | 3                  | 4                  | 5                  | 6                  |
| 内層用材料              |      | PBN                | PBN                | PBN                | PBN                | PBT                | 導電PBN              |
| 中間層用材料             |      | —                  | —                  | —                  | —                  | —                  | —                  |
| 外層用材料              |      | アミン<br>富化樹<br>脂①   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   |
| 厚み (mm)            | 内 層  | 0.2                | 0.2                | 0.2                | 0.2                | 0.2                | 0.2                |
|                    | 中間層  | —                  | —                  | —                  | —                  | —                  | —                  |
|                    | 外 層  | 0.8                | 0.8                | 0.8                | 0.8                | 0.8                | 0.8                |
| アミノ基含有量<br>(g当量/g) |      | $4 \times 10^{-3}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-5}$ |
| 放電用ガス              |      | Ar                 | Ar                 | N <sub>2</sub>     | O <sub>2</sub>     | Ar                 | Ar                 |
| O/C比               |      | 0.38               | 0.38               | 0.35               | 0.46               | 0.48               | 0.43               |
| 接着力 (N/cm)         | 初 期  | 35.6               | 40.8               | 33.3               | 40.9               | 42.1               | 38.4               |
|                    | 熱老化  | 38.6               | 43.1               | 37.8               | 42.2               | 46.6               | 39.1               |
|                    | 燃料浸漬 | 27.3               | 35.9               | 24.1               | 33.3               | 36.2               | 28.0               |
| 燃料透過量<br>(mg/m/日)  |      | 0.6                | 0.6                | 0.5                | 0.6                | 4.7                | 1.0                |

\* \* 【表2】

|                    |      | 実 施 例              |                    |                    |                    |                    |                    |
|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                    |      | 7                  | 8                  | 9                  | 10                 | 11                 | 12                 |
| 内層用材料              |      | 導電PBN              | 導電PBT              | TPEE①              | TPEE②              | 導電TPEE①            | 導電TPEE②            |
| 中間層用材料             |      | PBN                | PBT                | PBN                | PBT                | PBN                | PBT                |
| 外層用材料              |      | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   |
| 厚み (mm)            | 内 層  | 0.1                | 0.1                | 0.3                | 0.3                | 0.3                | 0.3                |
|                    | 中間層  | 0.1                | 0.1                | 0.2                | 0.2                | 0.2                | 0.2                |
|                    | 外 層  | 0.8                | 0.8                | 0.5                | 0.5                | 0.5                | 0.5                |
| アミノ基含有量<br>(g当量/g) |      | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ | $5 \times 10^{-5}$ |
| 放電用ガス              |      | Ar                 | Ar                 | Ar                 | Ar                 | Ar                 | Ar                 |
| O/C比               |      | 0.38               | 0.48               | 0.38               | 0.48               | 0.38               | 0.48               |
| 接着力 (N/cm)         | 初 期  | 36.5               | 46.4               | 38                 | 41.9               | 38.6               | 45.1               |
|                    | 熱老化  | 40.5               | 49.9               | 39.5               | 45.1               | 40.3               | 49.2               |
|                    | 燃料浸漬 | 29.2               | 38.8               | 32.1               | 34.4               | 33.9               | 37.2               |
| 燃料透過量<br>(mg/m/日)  |      | 0.8                | 0.8                | 0.5                | 3.3                | 0.5                | 3.1                |

【表3】

【0052】

【0053】



|                    |      | 実 施 例              |                    |                    |                    |                    |
|--------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
|                    |      | 1 3                | 1 4                | 1 5                | 1 6                | 1 7                |
| 内層用材料              |      | * 1                | * 2                | TPE<br>E①          | PBN                | TPE<br>E③          |
| 中間層用材料             |      | —                  | —                  | * 1                | —                  | PBN                |
| 外層用材料              |      | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂②   | アミン<br>富化樹<br>脂③   | アミン<br>富化樹<br>脂②   |
| 厚み (mm)            | 内 層  | 0. 3               | 0. 3               | 0. 3               | 0. 2               | 0. 3               |
|                    | 中間層  | —                  | —                  | 0. 2               | —                  | 0. 2               |
|                    | 外 層  | 0. 7               | 0. 7               | 0. 5               | 0. 8               | 0. 5               |
| アミノ基含有量<br>(g当量/g) |      | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-6}$ | $5 \times 10^{-6}$ |
| 放電用ガス              |      | A r                | A r                | A r                | A r                | A r                |
| O/C比               |      | 0.36               | 0.36               | 0.36               | 0.38               | 0.38               |
| 接着力 (N/cm)         | 初 期  | 32.7               | 35.6               | 31.9               | 35.2               | 37.4               |
|                    | 熟老化  | 36.2               | 38.8               | 34.0               | 38.9               | 40.3               |
|                    | 燃料浸漬 | 22.3               | 24.8               | 22.5               | 23.9               | 32.5               |
| 燃料透過量<br>(mg/m/日)  |      | 1. 2               | 5. 0               | 4. 3               | 0. 7               | 0. 4               |

\* 1 : PBN+TPEE① (PBN/TPEE①=80/20 (重量%))  
 \* 2 : PBT+TPEE② (PBT/TPEE②=80/20 (重量%))

【0054】

【表4】

|                    |      | 比 較 例              |                    |
|--------------------|------|--------------------|--------------------|
|                    |      | 1                  | 2                  |
| 内層用材料              |      | PBN                | PBN                |
| 中間層用材料             |      | —                  | —                  |
| 外層用材料              |      | ポリア<br>ミド          | アミン<br>富化樹<br>脂①   |
| 厚み (mm)            | 内 層  | 0. 2               | 0. 2               |
|                    | 中間層  | —                  | —                  |
|                    | 外 層  | 0. 8               | 0. 8               |
| アミノ基含有量<br>(g当量/g) |      | $3 \times 10^{-5}$ | $4 \times 10^{-5}$ |
| 放電用ガス              |      | A r                | —                  |
| O/C比               |      | 0.38               | 0.23               |
| 接着力 (N/cm)         | 初 期  | 2. 5               | 4. 4               |
|                    | 熟老化  | 2. 9               | 5. 0               |
|                    | 燃料浸漬 | 浸漬中に剥離             |                    |
| 燃料透過量<br>(mg/m/日)  |      | 0. 5               | 0. 6               |

【0055】上記結果から、全実施例品のホースは、P

BN層（もしくはPBT層）とアミン富化樹脂層との接着力に優れ、かつ、燃料透過量も低いことがわかる。

【0056】これに対して、比較例1品のホースは、PBN層の外周表層部にプラズマ処理をしているが、ポリ  
 30 アミド樹脂層中のアミノ基含有量が低すぎるため、接着力が著しく低いことがわかる。比較例2品のホースは、アミン富化樹脂を用いているが、PBN層の外周表層部にプラズマ処理をしてしていないため、接着力が著しく低いことがわかる。

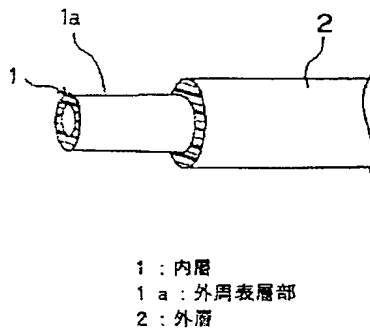
【0057】

【発明の効果】以上のように、本発明の接着積層体は、上記特定の（A）を必須成分とする層（I）と、アミン富化樹脂を必須成分とする層（II）とを接着してなる接着積層体であって、上記（A）を必須成分とする層（I）の接着側表面をプラズマ等の放電処理したものである。すなわち、上記特定の（A）を必須成分とする層（I）の接着側表面をプラズマ等の放電処理により活性化すると、PBNもしくはPBTの分子骨格から水素原子が離脱して炭素ラジカルが生成するようになる。そして、上記（A）を必須成分とする層（I）の接着側表面の少なくとも一部において、炭素ラジカル間の架橋反応により、強固な表面層が形成されるようになる。また、上記（A）を必須成分とする層（I）の接着側表面のその他の部分においては、炭素ラジカルが空気中の酸素と結合し、水酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、ケト  
 40

ン基等の官能基が形成される。一方、上記アミン富化樹脂は、ポリアミド等の熱可塑性樹脂に対してアミノ基をもつ化合物を混合するか、もしくは上記アミノ基をもつ化合物を熱可塑性樹脂と反応させることにより得られるものであるため、このアミン富化樹脂を必須成分とする層(II)中のアミノ基含有量は通常よりも高めである。そのため、上記(A)を必須成分とする層(I)の接着側表面に形成された官能基と、アミン富化樹脂を必須成分とする層(II)中のアミノ基との親和性が著しく向上するようになり、上記特定の(A)を必須成分とする層(I)と、アミン富化樹脂を必須成分とする層(II)との接着性が発現するものと考えられる。

【0058】本発明の接着積層体およびホースの製法は、接着材料の塗布工程が不要(いわゆる接着剤レス)であるため、製造工程の簡素化および低コスト化を図ることができる。また、接着剤レスであるため、接着剤の

【図1】



ポットライフの心配や濃度管理等も不要で、安定生産性に優れるとともに、接着剤の希釈溶媒である有機溶媒を使用することもないため、環境汚染等の問題もない。しかも、従来のような接着材料を用いた押出加工が不要であるため、高めの温度設定とすることがなく、PBNもしくはPBTの分子劣化がなく、PBNもしくはPBT本来の物性(低透過性)を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

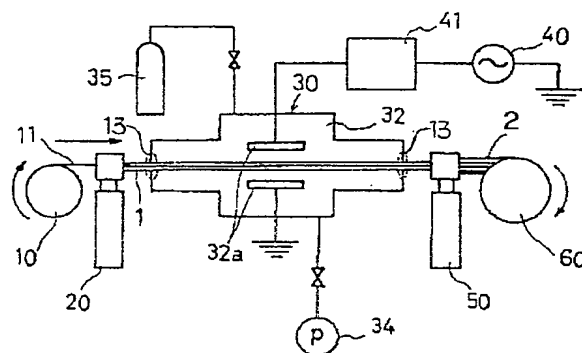
【図1】本発明のホースの一例を示す構成図である。

10 【図2】本発明のホースの製法を説明するための模式図である。

【符号の説明】

- 1 内層
- 1 a 外周表面部
- 2 外層

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 弘昭  
愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

Fターム(参考) 4F071 AA02B AA04B AA14B AA45B  
AA54B AC12B AF01B AG16  
AH19 CA02 CD05 CD07  
4F100 AH03B AK01B AK41A AK42A  
AK48 BA02 BA07 DA11 EH17  
EJ61A EJ611 GB32 JB16B  
JL11 YY00A